

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2533516号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 9 月 11 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 6 月 27 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/46	3 1 1		B 0 1 J 23/46	3 1 1 A
23/63			23/56	3 0 1 A
// B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
53/94				Z A B

発明の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-31164	(73) 特許権者	999999999 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号
(22) 出願日	昭和62年 (1987) 2 月 13 日	(72) 発明者	八木 邦博 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツ ダ株式会社内
(65) 公開番号	特開昭63-197546	(72) 発明者	栗田 英昭 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツ ダ株式会社内
(43) 公開日	昭和63年 (1988) 8 月 16 日	(72) 発明者	八谷 昌子 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツ ダ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 前田 弘
		審査官	中村 泰三
		(56) 参考文献	特開 昭63-178847 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒およびその製造法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒担体上に、触媒成分としてロジウム以外の貴金属を含有する第 1 アルミナ層と、触媒成分として少なくともロジウムを含有しかつ上記第 1 アルミナ層よりも先に排気ガスと接する第 2 アルミナ層とが設けられ、該第 2 アルミナ層に、平均粒径が 5000 Å 以下のジルコニアの超微粉が 10～50 重量% 含有されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 触媒担体に、ロジウム以外の貴金属を含有する第 1 アルミナ層を形成した後、平均粒径が 5000 Å 以下のジルコニウム又はジルコニアの超微粉をロジウム水溶液に添加混合し、加熱処理をしてジルコニア粒子にロジウムを担持せしめ、しかる後、このジルコニアの超微粉をアルミナスラリーに添加混合し、このアルミナスラリーに、上記第 1 アルミナ層が形成された触媒担体を浸

2

漬し、焼成をすることにより、上記第 1 アルミナ層が形成された触媒担体上に、ジルコニアの超微粉が 10～50 重量% 含有された第 2 アルミナ層を形成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、排気ガス浄化用触媒およびその製造法に関し、例えば自動車の排気ガス浄化用としてエンジンから排出される有害物質 (HC, CO, NOx) を除去するために、また一般の工業用の排気ガス浄化用としても利用されるものの改良に関する。

(従来の技術)

従来、自動車の排気ガス浄化用触媒としては、排気ガス中の有害物質である未燃焼炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) および窒素酸化物 (NOx) を同時に浄化する

わゆる三元触媒が一般に用いられている。この触媒は、コーディライト製の触媒担体の表面に、触媒成分を担持するアルミナ層が設けてなるものであり、触媒成分としては、貴金属たる白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) が主に用いられている。このうち、ロジウムは卓越した還元性能を有し、三元触媒の必須成分であるが、その産出量は白金のそれと比べても1/15~1/20程度しかなく、資源量も少なく非常に稀少である。

このため、ロジウムを触媒成分として用いる三元触媒においては、ロジウムを効率良く活用してその必要量を可及的に少なくするとともに、浄化性能の劣化を抑制して耐久性を高めることが強く要請されている。

このような要請に答えるものとしては、例えば特開昭60-232253号公報に開示されるように、触媒担体の表面に設けられるアルミナ層を内外2層とし、該両アルミナ層に触媒成分を適宜分離担持させ、特に外側のアルミナ層に担持されたロジウムにより還元反応を効率良く行わせるようにしたものが知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記2層のものは、ロジウムの効率的活用に効果があるものの、ロジウムの劣化ひいては触媒の浄化性能の劣化を抑制するには十分な効果がない。なぜなら、ロジウムの劣化の主な原因は、アルミナとの反応による失活であるということが知られているが、2層のものにおいても外側のアルミナ層に担持されたロジウムは、高温雰囲気中でアルミナと反応してアルミナ結晶中に拡散され、失活するからである。

また一方、ロジウムのアルミナとの反応による失活を防止するために、ロジウムを担持するアルミナ層にジルコニア (ZrO₂) の粒子 (粒径が1 μm以上のもの) を含有せしめ、該ジルコニアの粒子上にロジウムを担持させるようにすることがあるが、十分な効果が得られないのが実情である。

本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、特に、粒径が極めて小さいいわゆる超微粉金属の場合、比表面積が非常に大きく、また表面活性が高いなどの特性を有することに着目し、この特性を有効に利用したジルコニアでもって、ロジウムのアルミナとの反応による失活を効果的に防止して、浄化性能の劣化を抑制し得る排気ガス浄化用触媒を提供せんとするものである。

さらに、本発明の目的は、気排気ガス浄化用触媒を製造する場合、ジルコニアの粒子上にロジウムが確実に担持されるようになり、浄化性能劣化の抑制効果を得る上で有効な製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明の解決手段は、排気ガス浄化用触媒として、触媒担体上に、触媒成分としてロジウム以外の貴金属を含有する第1アルミナ層と、触媒成分として少なくともロジウムを含有しかつ上記第1

アルミナ層よりも先に排気ガスと接する第2アルミナ層とが設けられ、該第2アルミナ層に、平均粒径が5000 Å以下のジルコニアの超微粉が10~50重量%含有される構成としたものである。

さらに、本発明は、上記排気ガス浄化用触媒の製造法として、次のような構成とする。すなわち、まず、触媒担体に、ロジウム以外の貴金属を含有する第1アルミナ層を形成した後、平均粒径が5000 Å以下のジルコニウム又はジルコニアの超微粉をロジウム水溶液に添加混合し、加熱処理をしてジルコニア粒子にロジウムを担持せしめる。しかる後、このジルコニアの超微粉をアルミナスラリーに添加混合し、このアルミナスラリーに、上記第1アルミナ層が形成された触媒担体を浸漬し、焼成をすることにより、上記第1アルミナ層が形成された触媒担体上に、ジルコニアの超微粉が10~50重量%含有された第2アルミナ層を形成する構成としたものである。

(作用)

上記の構成により、本発明では、触媒担体上に設けられるアルミナ層を、触媒成分が相違する内外2層構造とし、外側の第2アルミナ層にロジウムを担持させるに当り、予めジルコニアの超微粉粒子にロジウムを担持させた後、このジルコニア粒子を添加したアルミナスラリーに、第1アルミナ層が形成された触媒担体を浸漬し焼成をしているので、触媒担体上に形成された第2アルミナ層においては、ロジウムがジルコニアの超微粉に確実に担持された状態で含有される。そして、このロジウムは、ジルコニアとの付着が該ジルコニアの超微粉としての、比表面積が大きく表面活性が強いなどの特性に基づいて強固となるので、アルミナとの反応による失活が効果的に防止され、ロジウムの劣化を抑制できることになる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

第1図は本発明の第1実施例に係る排気ガス浄化用触媒の構造を示し、1はコーディライト製のハニカム型触媒担体、2は該触媒担体1の表面に直接設けられた第1アルミナ層であって、該第1アルミナ層2には、触媒成分としての白金と助触媒としてのセリア (CeO₂) とがアルミナにより担持して含有されている。また、3は上記第1アルミナ層2をオーバコートして触媒担体1表面に設けられた第2アルミナ層であって、該第2アルミナ層3には、触媒成分としてのロジウムと平均粒径が500 Åのジルコニア (ZrO₂) の超微粉とがアルミナにより担持して含有されている。

次に、上記排気ガス浄化用触媒の製造法について説明する。

まず、γ-アルミナ50g、セリア20g、ペーマイト70g、水200ccおよび濃硝酸1.6ccをホモミキサーにより5時間混合攪拌してアルミナスラリーを調整する。このアルミナスラリーに容積1.0ℓの触媒担体1を浸漬して引

き上げた後、余分のスラリーを高圧エアブローで除去し、130℃で1時間乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。これにより、触媒担体1の表面にセリアを含有する第1アルミナ層2が形成される。しかる後、この触媒担体1を所定の濃度の塩化白金水溶液に浸漬して引き上げた後、150℃で30分乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。この結果、第1アルミナ層2にセリアと共に白金が担持される。

次いで、平均粒径が500Åのジルコニウム (Zr) の超微粉10gを所定の濃度の塩化ロジウム (RhCl₂) 水溶液に添加混合し、150℃で加熱処理をして、ジルコニウム超微粉の酸化反応によりジルコニア (ZrO₂) の超微粉 (平均粒径はジルコニウムのそれとほとんど変わらず500Åである) を生成し、かつ該ジルコニア超微粉の粒子にロジウムを担持せしめる。しかる後、このロジウムを担持するジルコニア超微粉を、ペーマイト31.5g、水65ccおよび酢酸0.5ccと共にホモキサーにより3時間混合攪拌してアルミナスラリーを調整する。

そして、このアルミナスラリーに、先に第1アルミナ層2を設けた触媒担体1を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアブローで除去し、150℃で30分乾燥し、さらに500℃で1.5時間焼成をする。これにより、ロジウムとジルコニアの超微粉とを含有する第2アルミナ層3が触媒担体1の表面に第1アルミナ層2をオーバーコートして形成される。以上のような方法で製造された触媒における各成分の重量は、触媒担体1の1ℓ容積当たりで第1表に示す。また、第2アルミナ層3に含有されたジルコニア超微粉の含有量は、第2アルミナ層3の全重量に対して30重量%である。

第 1 表

触媒担体の重量	450g
第1アルミナ層の全重量	91.1g
第1アルミナ層中の白金量	1.0g
第2アルミナ層の全重量	45.2g
第2アルミナ層中のジルコニア重量	13.5g
第2アルミナ層中のアルミナ重量	31.7g
第2アルミナ層中のロジウム量	0.2g

また、本発明の第2および第3実施例に係る排気ガス浄化用触媒およびその製造法は、上記第1実施例の製造法において第2アルミナ層3用のアルミナスラリーを調整するときにロジウムを担持するジルコニアの超微粉およびペーマイト等の添加量を変え、第2アルミナ層3におけるジルコニア超微粉とアルミナとの重量が第2表に示す如く異なるようにしただけで、その他は同様な方法で触媒を製造し、また触媒の他の成分の重量も同じになるようにしたものである。この場合、ジルコニア超微粉の含有量は、第2アルミナ層3の全重量に対し、第2実

施例では10重量%であり、第3実施例では50重量%である。

第 2 表

	第2アルミナ層の全重量 (g)	第2アルミナ層中のジルコニア重量 (g)	第2アルミナ層中のアルミナ重量 (g)
第2実施例	45.1	4.5	40.6
第3実施例	45.2	22.6	22.6
第4比較例	45.1	24.8	20.3

次に、上記第1～第3実施例に係る触媒の効果を述べるに先立って、これらとの比較のための4つの触媒およびその製造法について述べる。

第1比較例に係る排気ガス浄化用触媒は、その製造に使用する原料およびその使用量が上記第1実施例の触媒の場合と同じであるが、触媒担体1表面の第1アルミナ層2にロジウムとジルコニアの超微粉とが含有され、該第1アルミナ層2にオーバーコートした第2アルミナ層3に白金とセリアとが含有されている。

すなわち、その製造法は、まず、平均粒径が500Åのジルコニウムの超微粉10gを所定の濃度の塩化ロジウム水溶液に添加混合し、150℃で加熱処理をしてジルコニア粒子にロジウムを担持せしめた後、このロジウムを担持するジルコニアの超微粉を、ペーマイト31.5g、水65ccおよび酢酸0.5ccと共にホモキサーにより3時間混合攪拌する。このアルミナスラリーに容積1.0ℓの触媒担体1を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアブローで除去し、130℃で30分乾燥し、さらに500℃で1.5時間焼成をする。これにより、ロジウムとジルコニアの超微粉とを含有する第1アルミナ層2が触媒担体1の表面に直接形成される。

次いで、γ-アルミナ50g、セリア20g、ペーマイト70g、水200ccおよび濃硝酸1.6ccをホモキサーにより5時間混合攪拌し、このアルミナスラリーに、先に第1アルミナ層2を設けた触媒担体1を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアブローで除去し、130℃で1時間乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。しかる後、この触媒担体1を所定の濃度の塩化白金水溶液に浸漬して引き上げた後、150℃で30分乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。これにより、白金とセリアとを含有する第2アルミナ層3が触媒担体1の表面に第1アルミナ層2をオーバーコートして形成される。

第2比較例に係る触媒およびその製造法は、上記第1実施例の製造法において第2アルミナ層3用のアルミナスラリーを調整するときにジルコニウムの超微粉を全く用いず、第2アルミナ層3にロジウムのみがアルミナにより担持して含有されるようにしたものである。すなわち、第2アルミナ層3用のアルミナスラリーは、ペーマイト31.5g、水65ccおよび酢酸0.5ccをホモキサーによ

(4)

8

第 3 表

	Fresh			Aged		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
第 1 実施例	189	182	177	260	226	244
第 2 実施例	189	183	179	272	228	246
第 3 実施例	190	183	176	260	226	242
第 1 比較例	188	181	181	258	224	257
第 2 比較例	189	182	185	273	236	260
第 3 比較例	190	182	184	272	236	258
第 4 比較例	190	184	176	261	225	242

第 4 表

	Fresh			Aged		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
第 1 実施例	100	100	100	98	97	83
第 2 実施例	100	100	99	98	97	81
第 3 実施例	100	100	100	98	97	85
第 1 比較例	100	100	100	98	97	78
第 2 比較例	99	97	99	96	95	78
第 3 比較例	99	97	98	96	95	79
第 4 比較例	100	100	100	98	97	85

7
り 3 時間混合攪拌して調整し、このアルミナスラリーに、先に第 1 実施例の場合と同様に第 1 アルミナ層 2 を設けた触媒担体 1 を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアブローで除去し、150℃で 1 時間乾燥し、さらに 550℃で 1.5 時間焼成をする。しかる後、この触媒担体 1 を所定の濃度の塩化ロジウム水溶液に浸漬して引き上げた後、150℃で 30 分乾燥し、さらに 550℃で 1.5 時間焼成をする。この場合、第 2 アルミナ層 3 に含有されたロジウムの含有量は、第 1 実施例の場合と同様触媒担体 1 の 1 ℓ 容積当り 0.2g である。

また、第 3 比較例に係る触媒およびその製造法は、ロジウムを担持させるジルコニウム（ロジウムの担持は詳しくは酸化反応後のジルコニア）として、平均粒径が 1 μ（10000 Å）の通常のものを用いだけで、その他は上記第 1 実施例の場合と同様な方法で触媒を製造し、また触媒成分の重量も同じになるようにしたものである。

さらに、第 4 比較例に係る触媒およびその製造法は、上記第 1 実施例の製造法において第 2 アルミナ層 3 用のアルミナスラリーを調整するときにロジウムを担持するジルコニアの超微粉およびペーマイト等の添加量を変え、第 2 アルミナ層 3 におけるジルコニア超微粉とアルミナとの重量が先に記載した第 2 表に示す如く異なるようにしただけで、その他は同様な方法で触媒を製造し、また触媒の他の成分の重量も同じになるようにしたものである。この場合、ジルコニア超微粉の含有量は、第 2 アルミナ層 3 の全重量に対し 55 重量% である。

そして、上記第 1 ～第 3 実施例および第 1 ～第 4 比較例の各触媒について、排気ガス発生装置を用い、以下の条件でライトオフ性能試験および高温性能試験を行った。ここで、ライトオフ性能試験としては、排気ガスの温度を徐々に上昇（30℃/min）させ、排気ガスの浄化率が 50% になったときの温度を測定した。また、高温性能試験としては、排気ガスの温度が 400℃ のときの浄化率を測定した。

試験条件；

空燃比（空気量／燃料量） 14.7

振幅 ±0.9

周波数 1.0Hz

空間速度 60000hr⁻¹

触媒体積 24.0cc

ライトオフ性能試験の測定結果は第 3 表に示し、高温性能試験の測定結果は第 4 表に示す。この第 3 表および第 4 表中における「Fresh」の項は、電気炉を用いて 550℃ で 1 時間加熱処理をした触媒についての測定結果であり、また「Aged」の項は、900℃ で 80 時間加熱処理をした触媒についての測定結果である。

また、上記浄化性能試験とは別に、第 1 ～第 3 実施例および第 4 比較例の各触媒について剥離試験を行ったが、この試験の測定結果は第 2 図のグラフに示す。ここで、剥離試験としては、直径 3 インチ、高さ 3 インチの円筒形テストピースを 600℃ で 30 分間加熱し、次に 25℃ の水中で冷却するという手順を 3 回繰り返した後、十分乾燥し、剥離量を測定する方法を採用した。また、第 2 図のグラフにおける縦軸の剥離率は、試験前のアルミナコート付着量と試験後のアルミナコート付着量との差を試験前のアルミナコート付着量で除した値であり、横軸のジルコニア超微粉の含有量は、アルミナコート層（第 2 アルミナ層 3）の全重量に対するジルコニア超微粉の重量割合である。

第 3 表および第 4 表において、本発明の各実施例と第 2 ・第 3 比較例とを比較すると、本発明の各実施例の場合には、触媒の浄化性能とりわけ「Aged」の項における浄化性能が HC, CO, NOx のいずれについても比較例の場合よりも大幅に向上し、耐久性の向上を効果的に図り得ることが判る。このように、本発明の各実施例の場合において触媒の耐久性の向上を図り得る理由としては、外側のアルミナコート層である第 2 アルミナ層 3 においてロジウムがジルコニアの超微粉に付着した状態で含有さ

れ、かつこのロジウムのジルコニア超微粉との付着力は、ジルコニアの超微粉としての、比表面積が大きく表面活性が強いなどの特性に基づいて強固なものとなっているので、高温雰囲気でもロジウムがアルミナと反応して失活するのを効果的に防止できることによるものと考えられる。

そして、本発明の各実施例の製造法においては、触媒担体 1 上に設けられるアルミナコート層を、触媒成分が相違する 2 層構造とし、外側のアルミナコート層である第 2 アルミナ層 3 にロジウムを担持させるに当り、予めロジウムをジルコニア超微粉に担持せしめた後、このジルコニア超微粉をアルミナスラリーに添加混合し、このアルミナスラリーを用いて、第 1 アルミナ層 2 が形成された触媒担体 1 の表面にジルコニア超微粉を含有する第 2 アルミナ層 3 を形成するようにしているため、ロジウムは第 2 アルミナ層 3 でジルコニア超微粉に確実に担持された状態にあり、ジルコニア超微粉によるロジウムの失活防止効果を効率的に発揮することができる。

また、第 3 表および第 4 表において、本発明の第 1 ～第 3 実施例と第 4 比較例とを比較すると、第 2 実施例の場合における「Aged」項の浄化性能は、他のそれよりも劣ることが判る。一方、第 2 図のグラフから判るように、アルミナコート層におけるジルコニア超微粉の含有量が該アルミナコート層の全重量に対し 50 重量%以上になると、剥離率が急激に増加し 10% 以上となる。従って、ジルコニア超微粉の含有量は、10～50 重量%にすることが好ましい。つまり、ジルコニア超微粉の含有量が第 2 実施例の場合の 10 重量%以下であると、このジルコニア超微粉によるロジウムの失活防止については触媒の耐久性の向上を十分に図れない。また、ジルコニア超微粉の含有量が第 3 実施例の場合の 50 重量%以上である（第 3 比較例の場合が相当する）と、アルミナコート層におけるアルミナとジルコニアとの熱膨張率の差異などからクラックが発生して剥離が生じ易く、耐久性が却って損われる。

さらに、第 1 比較例の場合、NOx に対する浄化性能が本発明の第 1 ～第 3 実施例の場合のそれよりも劣る。これは、NOx の浄化に特に関係する触媒成分であるロジウムが触媒担体 1 表面の内側のアルミナコート層つまり第 1 アルミナ層 2 に含有されていることによるものである。

尚、本発明の各実施例の場合等において、ロジウムを担持するアルミナ層とは別のアルミナ層にセリアを担持されたのはロジウムのセリアとの合金反応による失活を防止し得るようにしたものである。

次に、上記第 1 実施例の触媒のように、ロジウムが含有されるアルミナコート層（第 2 アルミナ層 3）にジルコニアの超微粉を含有せしめる場合において、該ジルコニア超微粉の平均粒径を如何に定めるべきかを検討するために、第 4 ・第 5 実施例および第 5 比較例としてジル

コニア超微粉の平均粒径を種々変えた。すなわち、第 4 実施例に係る触媒は、その製造法で平均粒径が 1000 Å のジルコニウム超微粉を使用し、第 5 実施例に係る触媒は、その製造法で平均粒径が 5000 Å のジルコニウム超微粉を使用した。一方、第 5 比較例に係る触媒は、その製造法で平均粒径が 7000 Å のジルコニウム超微粉を使用した。尚、第 4 ・第 5 実施例および第 5 比較例の製造法は、使用するジルコニウム超微粉の平均粒径が異なる以外は第 1 実施例の製造法と全く同じであり、また、これらの触媒における各成分の重量も第 1 表に示すのと同じである。

そして、上記第 4 ・第 5 実施例および第 5 比較例の各触媒について、上記第 1 実施例の触媒の場合と同様のライトオフ性能試験および高温性能試験を行った。ライトオフ性能試験の測定結果は第 5 表に示し、高温性能試験の測定結果は第 6 表に示す。この第 5 表および第 6 表から判るように、第 4 ・第 5 実施例の場合「Aged」の項における浄化性能は、第 1 実施例の場合のそれと同程度に高められるが、第 5 比較例の場合「Aged」の項における浄化性能は、実施例の場合のそれと比べてかなり低くなる。従って、ロジウムが含有されるアルミナコート層にジルコニア超微粉を含有せしめる場合、該ジルコニア超微粉の平均粒径は、本発明の実施例の如く 5000 Å 以下にすることが好ましく、最適粒径は 1000 Å 以下である。

第 5 表

	Fresh			Aged		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
第 1 実施例	189	182	177	260	226	244
第 4 実施例	190	183	179	260	230	245
第 5 実施例	190	182	179	260	234	248
第 5 比較例	190	182	180	272	236	257

第 6 表

	Fresh			Aged		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
第 1 実施例	100	100	100	98	97	83
第 4 実施例	100	100	100	98	97	85
第 5 実施例	100	100	100	98	97	81
第 5 比較例	100	100	99	96	96	78

第 3 図は本発明の各実施例との比較のための第 6 比較例に係る排気ガス浄化用触媒の構造を示し、この触媒は、触媒担体 1 の表面に単一のアルミナ層 4 が設けられ、該アルミナ層 4 には、触媒成分としての白金およびロジウムと助触媒としてのセリアおよび平均粒径が 1000 Å のジルコニアの超微粉とがアルミナにより担持して含

有されている。

次に、上記排気ガス浄化用触媒の製造法について説明するに、まず、平均粒径が1000Åのジルコニアの超微粉30gを所定の濃度の塩化ロジウム水溶液に添加混合し、150℃で加熱処理をしてジルコニア超微粉の粒子にロジウムを担持せしめる。しかる後、このロジウムを担持するジルコニア超微粉を、γ-アルミナ50g、セリア20g、ペーナイト50g、水20ccおよび濃硝酸1.6ccと共にホモキサーにより5時間混合攪拌してアルミナスラリーを調整する。このアルミナスラリーに容積1.0ℓの触媒担体1を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアブローで除去し、150℃で30分乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。次いで、このアルミナコート（アルミナ層4）を施した触媒担体1を所定の濃度の塩化白金水溶液に浸漬して引き上げた後、150℃で30分乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。そして、このような方法で製造された第6比較例の触媒において、アルミナ層4に含有されたジルコニア超微粉の含有量は、アルミナ層4の全重量に対して21.4重量%である。また、白金およびロジウムの含有量は、それぞれ触媒担体1の1ℓ容積当り1.0gおよび0.2gである。

また、第7比較例に係る触媒の製造法は、まず、γ-アルミナ50g、セリア22g、ペーナイト50g、平均粒径が1μの通常のジルコニア20g、水20ccおよび濃硝酸1.6ccをホモキサーにより5時間混合攪拌し、このアルミナスラリーに容積1.0ℓの触媒担体1を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアブローで除去し、130℃で1時間乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。しかる後、このアルミナコート（アルミナ層4）を施した触媒担体1を所定の濃度の塩化白金および塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬して引き上げた後、150℃で30分乾燥し、さらに550℃で1.5時間焼成をする。尚、このような方法で製造された第7比較例の触媒における白金およびロジウムの含有量は、上記第6比較例の触媒の場合と同じで、白金が1.0g/ℓ、ロジウムが0.2g/ℓである。

そして、上記第6および第7比較例の各触媒について、上記第1実施例の触媒の場合と同様のライトオフ性能試験および高温性能試験を行った。ライトオフ性能試験の測定結果は第7表に示し、高温性能試験の結果は第8表に示す。

第 7 表

	Fresh			Aged		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
第6比較例	189	182	183	269	232	260
第7比較例	195	190	189	290	241	265

第 8 表

	Fresh			Aged		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
第6比較例	100	98	99	96	96	79
第7比較例	98	96	95	94	92	70

* この試験結果からは、触媒性能は第6比較例の方が第7比較例よりも優れているが、これらの触媒性能は、第3表および第4表に示す本発明の第1～第3実施例のそれと比較すると格段に劣ることが分かる。

（発明の効果）

以上の如く、本発明の排気ガス浄化用触媒によれば、触媒担体上に設けられるアルミナ層を、触媒成分が相違する内外2層構造とし、外側の第2アルミナ層にロジウムがジルコニア超微粉により担持して含有されているので、このジルコニア超微粉の特性に基づいてロジウムとアルミナとの反応による失活を効果的に防止することができるとともに、アルミナ層の剥離を防止することができ、浄化性能の劣化抑制ないし耐久性の向上を図ることができる。しかも、NOx浄化を高めることができ、高価なロジウムを有効に活用することができるという効果を奏するものである。

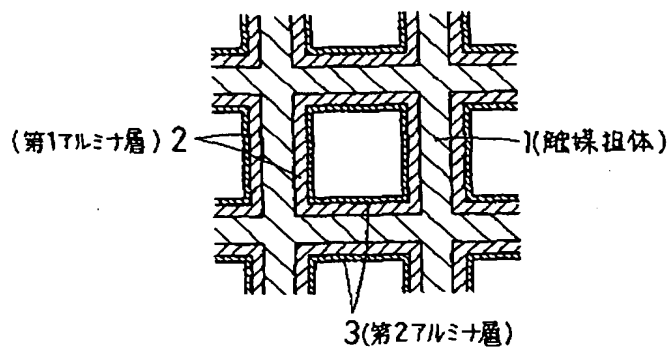
また、本発明における排気ガス浄化用触媒の製造法によれば、ロジウムがジルコニア超微粉に確実に担持されるので、ロジウムの失活防止効果を効率良く発揮できるものである。

【図面の簡単な説明】

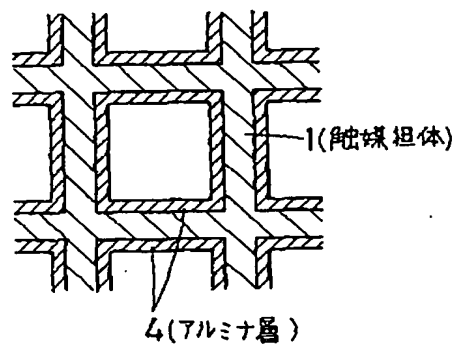
第1図は本発明の実施例に係る排気ガス浄化用触媒の構造を示す拡大断面図であり、第2図は剥離試験の測定結果を示すグラフである。第3図は第6比較例の第1図相当図である。

- 1……触媒担体
- 2……第1アルミナ層
- 3……第2アルミナ層
- 4……アルミナ層

【第1図】



【第3図】



【第2図】

